(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
9 janvier 2014 (09.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/006322 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/34 (2006.01) *C03C 17/36* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051555

(22) Date de dépôt international :
2 juillet 2013 (02.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1256534 6 juillet 2012 (06.07.2012) FR
1256539 6 juillet 2012 (06.07.2012) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : **PALACIOS-LALOY, Augustin**; 132 rue du Château, F-75014 Paris (FR). **KUHN, Bertrand**; 131 rue du Faubourg Saint-Denis, F-75010 Paris (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39 quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2014/006322 A1

(54) **Title** : INSULATING GLASS PANEL

(54) **Titre** : VITRAGE ISOLANT

(57) **Abstract** : The invention relates to transparent glass panel, consisting of at least one glass sheet provided, on at least one of the surfaces thereof, with a coating consisting of a stack of thin films of which at least one functional film imparts solar control properties to said glass panel, said glass panel including, from the surface of the substrate: at least one underlayer of a dielectric material; at least one functional niobium layer having a physical thickness of 5 nm to 35 nm; at least one overlayer made of a dielectric material for protecting said functional layer(s) from the external environment, said glass panel being characterised in that at least one of said functional layers also includes oxygen, the ratio of NbO/Nb signals in said layer, according to SIMS analysis, being between 1.8 and 2.8.

(57) **Abrégé** : Vitrage transparent, constitué par au moins une feuille de verre munie sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches minces,dont au moins une couche fonctionnelle conférant audit vitrage des propriétés de contrôle solaire, ledit vitrage comprenant, à partir de la surface du substrat : -au moins une sous-couche en un matériau diélectrique, -au moins une couche fonctionnelle enniobium, d'épaisseur physique supérieure à 5nm et inférieure à 35 nm, -au moins une sur-couche de protection de la ou desdites couches fonctionnelles vis-à-vis de l'environnement extérieur, en un matériau diélectrique, le-dit vitrage étant caractérisé en ce que au moins une desdites couches fonctionnelles comprend en outre de l'oxygène, le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche, en analyse SIMS, étant compris entre 1,8et 2,8.

VITRAGE ISOLANT

L'invention concerne les vitrages isolants dits de contrôle solaire, munis d'empilements de couches minces dont au moins l'une est fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle agit sur le rayonnement solaire et/ou thermique essentiellement par réflexion et/ou absorption du rayonnement infrarouge proche (solaire) ou lointain (thermique). La présente invention concerne plus particulièrement les vitrages à couche(s) notamment ceux destinés principalement à l'isolation thermique des bâtiments.

On entend par couche "fonctionnelle" ou encore « active », au sens de la présente demande, la (ou les) couche(s) de l'empilement qui confère à l'empilement l'essentiel de ses propriétés thermiques. Le plus souvent les empilements en couches minces équipant le vitrage lui confèrent des propriétés sensiblement améliorées de contrôle solaire essentiellement par les propriétés intrinsèques de cette couche active. Ladite couche agit sur le flux de rayonnement solaire traversant ledit vitrage, par opposition aux autres couches, généralement en matériau diélectrique et ayant pour fonction une protection chimique ou mécanique de ladite couche fonctionnelle.

De tels vitrages munis d'empilements de couches minces agissent sur le rayonnement solaire incident soit essentiellement par l'absorption du rayonnement incident par la couche fonctionnelle, soit essentiellement par réflexion par cette même couche.

Ils sont regroupés sous la désignation de vitrage de contrôle solaire. Ils sont commercialisés et utilisés essentiellement :

- soit pour assurer essentiellement une protection de l'habitation du rayonnement solaire et en éviter une surchauffe, de tels vitrages étant qualifiés dans le métier d'antisolaire,
- soit essentiellement pour assurer une isolation thermique de l'habitation et éviter les déperditions de chaleur, ces vitrages étant qualifiés de vitrages isolants.

Par antisolaire, on entend ainsi au sens de la présente invention la faculté du vitrage de limiter le flux énergétique, en particulier le rayonnement

Infrarouge solaire (IRS) le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitacle.

Par isolant thermique, on entend un vitrage muni d'au moins une couche fonctionnelle lui conférant une déperdition énergétique diminuée, ladite couche présentant des propriétés de réflexion du rayonnement IR compris entre 5 et 50 micromètres.

Dans certains pays, les normes impliquent que les vitrages présentent des propriétés à la fois de contrôle solaire et d'isolation thermique, même pour des vitrages simples, c'est-à-dire n'incorporant qu'une seule feuille de verre.

De façon bien connue, par exemple décrite dans la publication de référence « Les techniques de l'ingénieur, V*itrage à isolation thermique renforcée*, C3635 (2004)», la propriété de réflexion de l'IR est proportionnelle à la résistance par carré $R_{\square}$ mesurée sur l'empilement dans lequel est compris ladite couche fonctionnelle, aussi appelée résistance surfacique.

De bonnes propriétés d'isolation thermique exigent ainsi en premier lieu une résistivité faible de la couche fonctionnelle. Une telle propriété se traduit cependant également par une absorption lumineuse plus importante, qui tend à diminuer sensiblement la transmission lumineuse au sein du vitrage. L'objet de la présente invention est de proposer un vitrage muni d'un empilement présentant un bon compromis entre sa transmission lumineuse et ses propriétés d'isolation thermique, telles que mesurées par la résistance par carré de l'empilement.

D'une manière générale, toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la présente description, en particulier, la transmission lumineuse T_L, sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans les normes internationales ISO 9050 (2003) se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

Idéalement, ces vitrages munis d'empilements fonctionnels doivent être capables de subir un traitement thermique du type trempe, recuit ou encore bombage, sans variation significative, ou au moins sans dégradation, de leurs propriétés optiques et/ou énergétiques initiales. En particulier, après le traitement thermique, les vitrages munis de couches selon l'invention doivent

conserver une transmission lumineuse acceptable et présenter une résistance carrée de préférence sensiblement améliorée, ou tout au moins sensiblement inchangée.

Les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle incorporent au moins une couche métallique du type Argent fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Ces empilements sont ainsi utilisés principalement en tant que vitrages du type bas émissifs (ou low-e en anglais) pour l'isolation thermique des bâtiments. Ces couches sont cependant très sensibles à l'humidité et sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci, pour être protégées de l'humidité. Il n'est ainsi pas possible de déposer de telles couches sur des vitrages simples (aussi appelés monolithiques). Les empilements selon l'invention ne comprennent pas de telles couches du type Argent, ou encore du type Or ou Platine ou alors en quantités très négligeables, notamment sous formes d'impuretés inévitables.

D'autres couches métalliques à fonction antisolaire ont également été reportées dans le domaine, comprenant des couches fonctionnelles du type Nb métallique ou nitruré, tel que décrit par exemple dans la demande WO01/21540 ou encore dans la demande WO2009/112759. Au sein de telles couches, le rayonnement solaire est cette fois majoritairement absorbé de manière non sélective par la couche fonctionnelle comprenant du niobium, le rayonnement IR (c'est-à-dire dont la longueur d'onde est compris entre environ 780 nm et 2500 nm) et le rayonnement visible (dont la longueur d'onde est compris entre environ et 380 et 780 nm) étant absorbés sans distinction par la couche active.

Ces revêtements sont de façon classique déposés par des techniques de dépôt du type pulvérisation sous vide assistée par champ magnétique d'une cathode du matériau ou d'un précurseur du matériau à déposer, souvent appelée technique de la pulvérisation magnétron dans le domaine. Une telle technique est aujourd'hui classiquement utilisée notamment lorsque le revêtement à déposer est constitué d'un empilement plus complexe de couches successives d'épaisseurs de quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres.

Comme indiqué précédemment, une autre contrainte s'impose également lors de l'élaboration d'un vitrage : notamment lorsque celui-ci est constitué d'un unique substrat verrier, il doit le plus souvent subir un ou plusieurs traitements thermiques qui peut-être un bombage si on veut leur conférer un galbe (vitrine) mais qui est le plus souvent une trempe, notamment dans le secteur du bâtiment, où l'on veut qu'il soit plus résistant et moins dangereux en cas de chocs. Le fait que des couches soient déposées sur le verre avant son traitement thermique peut entraîner leur détérioration et une modification sensible de leurs propriétés, notamment optiques. A contrario, déposer les couches après le traitement thermique du verre s'avère complexe et coûteux. Comme décrit précédemment, il est donc impératif que de tels vitrages munis de telles couches puissent subir de tels traitements thermiques sans variation significative de leurs propriétés initiales, thermiques comme optiques.

L'objet de la présente invention est de proposer un vitrage présentant tout à la fois des propriétés d'isolation thermiques renforcées et une forte transmission lumineuse, par exemple un facteur de transmission lumineuse T_L supérieur à 45%, de préférence proche d'au moins 50% voire même supérieure à 50%, et qui ne présente pas ou quasiment pas de variation de ses propriétés de contrôle solaire après un traitement thermique, notamment du type trempe.

L'objet de l'invention consiste ainsi en premier lieu en un vitrage transparent, constitué par au moins une feuille de verre munie sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches minces, dont au moins une couche fonctionnelle conférant audit vitrage des propriétés de contrôle solaire, ledit vitrage comprenant, à partir de la surface du substrat :

- au moins une sous-couche en un matériau diélectrique,
- au moins une couche fonctionnelle en niobium, d'épaisseur physique supérieure à 5 nm et inférieure à 35 nm,
- au moins une surcouche de protection de la ou desdites couches fonctionnelles vis-à-vis de l'environnement extérieur, en un matériau diélectrique,

ledit vitrage étant caractérisé en ce que ladite couche fonctionnelle comprend en outre de l'oxygène, le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche, en analyse SIMS, étant compris entre 1,8 et 2,8.

Selon l'invention, la mesure correspond au rapport des aires intégrées des signaux NbO et Nb sur la portion des profils SIMS pour lequel l'intensité du signal Nb est significative (non nulle).

De préférence, toutes les couches fonctionnelles dans l'empilement sont en niobium.

Par couche fonctionnelle en (ou de) niobium, on entend que la ou les couches fonctionnelles sont constituées (hormis l'oxygène) de niobium, et éventuellement des impuretés inévitables.

La couche fonctionnelle selon l'invention est ainsi constituée uniquement de niobium, d'oxygène et éventuellement des impuretés inévitables, telles que celles notamment issues d'un procédé de dépôt par pulvérisation magnétron.

Selon un mode de réalisation possible, l'empilement ne comprend qu'une couche fonctionnelle en niobium.

Des modes de réalisations préférés de la présente invention sont décrits dans les revendications ci-jointes.

En particulier :

- Le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche est compris entre 2,0 et 2,8, et de manière très préférée entre 2,1 et 2,5.
- La couche fonctionnelle présente une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm.
- L'empilement comprend une seule couche fonctionnelle en niobium.
- Ledit empilement comprend deux couches d'un matériau choisi dans le groupe constitué par Ti, Mo, Al ou un alliage comprenant au moins l'un de ces éléments, de préférence Ti, disposée au-dessus et en dessous de chaque couche fonctionnelle et au contact de celle-ci, ladite couche présentant une épaisseur physique comprise entre environ 0,2 nm et environ 2 nm.
- L'empilement comprend une unique sous-couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée

essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium.

- L'empilement comprend une unique sur couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium.
- L'empilement comprend au-dessus de la couche fonctionnelle une succession d'une couche essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium et d'une couche d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de silicium et l'oxyde de titane, l'épaisseur optique totale de ladite surcouche étant comprise entre 80 et 110 nm. La succession est notamment constituée d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium et d'une couche d'oxyde de silicium, l'épaisseur physique de la couche de nitrure de silicium étant comprise entre 40 et 50 nm et l'épaisseur physique de la couche d'oxyde de silicium étant comprise entre 3 et 10 nm.
- La surcouche est constituée par la succession d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium et d'une couche d'oxyde de titane, l'épaisseur physique de la couche de nitrure de silicium étant comprise entre 30 et 45 nm et l'épaisseur physique de la couche d'oxyde de titane étant comprise entre 5 et 15 nm.
- L'épaisseur optique totale de ladite surcouche est comprise entre 90 et 105 nm, en particulier entre 90 et 100 nm.
- Le vitrage est trempé thermiquement et/ou bombé.

Selon un mode particulier de réalisation du vitrage selon l'invention, ledit revêtement est constitué par un empilement de couches minces, dont au moins deux couches fonctionnelles en niobium comprenant en outre de l'oxygène de telle façon que le rapport des signaux NbO/Nb dans lesdites couches, en analyse SIMS, soit compris entre 1,8 et 2,8.

Un tel revêtement comprend notamment au moins, à partir de la surface du substrat :

- au moins une sous-couche en un matériau diélectrique,

- une première couche fonctionnelle en niobium, notamment d'épaisseur physique supérieure à 10 nm et inférieure à 25 nm,
- au moins une couche intermédiaire constituée dans un matériau diélectrique,
- une deuxième couche fonctionnelle en niobium, notamment d'épaisseur physique supérieure à 5 nm et inférieure à 20 nm,

au moins une surcouche en un matériau diélectrique.

Selon des modes de réalisations préférés de ce mode particulier comprenant deux couches fonctionnelles, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :

- le rapport des signaux NbO/Nb dans lesdites couches est compris entre 2,0 et 2,8 et de manière très préférée entre 2,1 et 2,5,
- la première couche fonctionnelle présente une épaisseur comprise entre 12 et 25 nm et dans laquelle la deuxième couche fonctionnelle présente une épaisseur inférieure d'au moins 5 nanomètres à la première, en particulier comprise entre 6 et 20 nm,
- ledit revêtement comprend en outre au moins une couche d'épaisseur physique comprise entre environ 1 nm et environ 3 nm d'un matériau choisi dans le groupe constitué par Ti, Mo, Al ou un alliage comprenant au moins l'un de ces éléments, de préférence Ti, disposée par rapport au substrat verrier au dessus et en dessous des deux couches fonctionnelles et au contact de celles-ci,
- ledit vitrage comprend une unique sous-couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium,
- ledit vitrage comprend une unique sur-couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium,
- ledit vitrage comprend au dessus de la couche fonctionnelle une succession

d'une couche essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium et d'une couche d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de silicium et l'oxyde de titane, l'épaisseur optique totale de ladite surcouche étant comprise entre 80 et 110 nm, ladite succession étant par exemple constituée d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium et d'une couche d'oxyde de silicium, l'épaisseur physique de la couche de nitrure de silicium étant comprise entre 40 et 50 nm et l'épaisseur physique de la couche d'oxyde de silicium étant comprise entre 3 et 10 nm,

- la surcouche est constituée par la succession d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium et d'une couche d'oxyde de titane, l'épaisseur physique de la couche de nitrure de silicium étant comprise entre 30 et 45 nm et l'épaisseur physique de la couche d'oxyde de titane étant comprise entre 5 et 15 nm,
- l'épaisseur optique totale de ladite surcouche est comprise entre 90 et 105 nm, en particulier entre 90 et 100 nm,
- la couche intermédiaire entre deux couches fonctionnelles est une couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium,
- la couche intermédiaire entre deux couches fonctionnelles est une couche constituée d'un oxyde, notamment un oxyde mixte de zinc et d'étain, de préférence d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm,
- l'empilement de couches minces est disposé en face 2 d'un vitrage simple (une seule feuille de verre) en numérotant les faces du substrat de l'extérieur vers l'intérieur du bâtiment ou de l'habitacle qu'il équipe,
- le vitrage est trempé thermiquement et/ou bombé.

L'invention concerne également un panneau de parement de façade de type allège incorporant au moins un vitrage tel que précédemment décrit.

Egalement la présente invention se rapporte à l'empilement de couches tel que décrit précédemment, cet empilement comprenant au moins une sous-

couche en un matériau diélectrique, au moins une couche fonctionnelle en niobium, d'épaisseur physique supérieure à 5 nm et inférieure à 35 nm, au moins une surcouche de protection de la ou desdites couches fonctionnelles vis-à-vis de l'environnement extérieur, en un matériau diélectrique. Au sens précédemment décrit, dans l'empilement selon l'invention, ladite couche fonctionnelle en niobium comprend en outre de l'oxygène dans une proportion telle que le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche, en analyse SIMS, est compris entre 1,8 et 2,8, de préférence entre 2,0 et 2,8 et de manière très préférée entre 2,1 et 2,5.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un vitrage tel que précédemment décrit, comprenant au moins les étapes suivantes :
- on introduit un substrat verrier dans un dispositif de pulvérisation cathodique,
- dans un compartiment antérieur on dépose une sous-couche d'un matériau diélectrique,
- dans un compartiment ultérieur, on pulvérise une cible en niobium métallique au moyen d'un plasma généré à partir d'un mélangé constitué par un gaz neutre tel que l'argon et de l'oxygène, la proportion volumique d'O_2 dans le mélange gazeux étant compris entre 2 et 5% volumique d'O_2,
- dans un compartiment postérieur, on dépose une surcouche d'un matériau diélectrique.

Dans un tel procédé de fabrication, on peut prévoir en outre des étapes de dépôt, dans des compartiments intermédiaires du dispositif, de titane métallique entre les couches de matériau diélectrique et les couches fonctionnelles en niobium.

La présente invention se rapporte également à un panneau de parement de façade de type allège incorporant au moins un vitrage tel que précédemment décrit ou à une vitre latérale, une vitre arrière ou un toit pour automobile ou autre véhicule constitué par ou incorporant ledit vitrage.

Selon l'invention, les couches fonctionnelles selon l'invention permettent d'obtenir une valeur de la transmission lumineuse du substrat relativement

élevée, tout en conservant un effet isolant notable, malgré l'épaisseur très faible de la couche fonctionnelle, après un traitement thermique.

Par les termes « sous couche » et « sur-couche », il est fait référence dans la présente description à la position respective desdites couches par rapport à la ou les couches fonctionnelles dans l'empilement, ledit empilement étant supporté par le substrat verrier.

En particulier, la sous couche est généralement la couche au contact du substrat verrier et la surcouche est la couche la plus externe de l'empilement, tournée à l'opposé du substrat.

Sans sortir du cadre de l'invention, il est possible selon l'invention de substituer le silicium des couches précédentes constituées essentiellement de nitrure de silicium, par des éléments du type Al, Zr, B, etc., de manière à modifier la couleur en transmission et/ou en réflexion du vitrage, selon les techniques bien connues de l'art et en des proportions pouvant aller jusqu'à 10% atomique.

Si l'application plus particulièrement visée par l'invention est le vitrage pour le bâtiment, il est clair que d'autres applications sont envisageables, notamment dans les vitrages de véhicules (mis à part le pare-brise où l'on exige une très haute transmission lumineuse), comme les verres latéraux, le toit-auto, la lunette arrière.

L'invention et ses avantages sont décrits avec plus de détails, ci-après, au moyen des exemples non limitatifs ci-dessous, selon l'invention et comparatifs. Dans tous les exemples et la description, les épaisseurs données sont physiques.

Tous les substrats sont en verre clair de 6 mm d'épaisseur de type Planilux commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France.

Toutes les couches sont déposées de façon connue par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (souvent appelé magnétron).

De façon bien connue, les différentes couches successives sont déposées dans les compartiments successifs du dispositif de pulvérisation

cathodique, chaque compartiment étant muni d'une cible métallique spécifique en Si, Ti ou Nb, choisie pour le dépôt d'une couche spécifique de l'empilement.

Plus précisément, les couches en nitrure de silicium sont déposées dans un premier compartiment du dispositif à partir d'une cible de silicium métallique (dopé avec 8% en masse d'aluminium), dans une atmosphère réactive contenant de l'azote (40% Ar et 60% N_2). Les couches en Si_3N_4 contiennent donc un peu d'aluminium. Ces couches sont désignées par la suite selon la formulation générale Si_3N_4, même si la couche déposée ne répond pas forcément à cette stœchiométrie supposée.

Les couches de Ti métalliques sont obtenues par pulvérisation d'une cible en titane métallique.

Les couches en Niobium métallique sont déposées à partir de la pulvérisation de cibles de Nb dans une atmosphère inerte (c'est-à-dire au moyen d'un plasma obtenu à partir du seul gaz Argon) ou dans un plasma généré essentiellement à partir du gaz Argon mais comprenant une quantité minime et variable d'oxygène selon différentes réalisations, dans les proportions données dans le tableau 1 ci-dessous.

Dans tous les exemples qui suivent, le substrat verrier a ainsi été recouvert successivement d'un empilement de couches comprenant une couche fonctionnelle en Nb, des bloqueurs en titane disposés de part et d'autre de ladite couche fonctionnelle et des sous couches et surcouches en Si_3N_4.

Les conditions de dépôts ont été ajustées selon les techniques classiques pour l'obtention d'un empilement répondant à la séquence suivante :

Verre / Si_3N_4 (46 nm)/Ti (1nm)/ Nb (6 nm) /Ti(1nm) /Si_3N_4 (46 nm)

La pression totale des gaz est fixée à 2,5 mTorr dans tous les compartiments de dépôt, à l'exception des compartiments dans lesquels sont déposées les deux couches de bloqueurs Ti où la pression totale est fixée à 3,5 mTorr.

Les échantillons des exemples qui suivent ont été obtenus en faisant varier la quantité de gaz oxygène introduite dans le plasma entre 0 et 5,7% en volume.

A- Mesure des caractéristiques des vitrages avant et après un traitement thermique

La résistance par carré est mesurée par un dispositif SRM12 (Sheet Resistivity Meter) commercialisé par la société Nagy. Le dispositif produit un champ magnétique primaire qui engendre en réponse un champ magnétique secondaire dans l'échantillon. Ce champ secondaire est mesuré par l'appareil, la comparaison des champs magnétique primaire et secondaire permettant la détermination « sans contact » de la valeur de R/carré correspondante.

Les valeurs de transmission lumineuse T_L (selon l'illuminant D_{65}) et de $R_\square$ sont mesurées pour le vitrage muni de l'empilement d'abord en sortie de la ligne magnétron puis après un traitement thermique consistant en un chauffage à 620°C pendant 10 minutes suivi d'une trempe.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1 qui suit :

EXEMPLE	Taux O_2 dans plasma (% volume)	Traitement thermique	Propriétés optiques et énergétiques	
			T_L	$R_\square$
Exemple 1	0	Avant	51,3	76
		Après	45,9	174
Exemple 2	0,6	Avant	51,1	80
		Après	46,0	185
Exemple 3	1,5	Avant	51,0	87
		Après	47,2	170
Exemple 4	1,8	Avant	50,9	92
		Après	47,3	160
Exemple 5	2,2	Avant	51,2	95
		Après	47,6	160
Exemple 6	2,6	Avant	51,2	105
		Après	48,9	135
Exemple 7	2,9	Avant	50,9	110
		Après	49,0	130
Exemple 8	3,3	Avant	51,0	125
		Après	49,5	140
Exemple 9	3,6	Avant	50,6	130
		Après	49,7	130
Exemple 10	4,3	Avant	48,8	200
		Après	48,7	170
Exemple 11	5,7	Avant	49,0	215
		Après	49,0	185

Tableau 1

Les données reportées dans le tableau 1 montrent que le vitrage selon l'exemple 1 conforme à l'art antérieur présente initialement de très bonnes propriétés initiales et un très bon compromis entre la transmission lumineuse T_L et la résistance par carré. Cependant, il apparaît clairement au vu des données reportées dans le tableau 1 que ses très bonnes propriétés initiales sont fortement dégradées lors que le vitrage est soumis au traitement thermique.

L'addition d'une quantité minime d'oxygène dans le plasma d'argon utilisé pour le dépôt de la couche en niobium, en particulier d'une proportion comprise entre 2 et 4% du volume total gazeux, permet d'obtenir une stabilité, voire une amélioration des caractéristiques du vitrage avant et après le traitement thermique. Les vitrages isolants obtenus selon les exemples 8 ou 9 présentent ainsi une remarquable stabilité des caractéristiques optiques et de conductivité avant et après le traitement thermique.

Au contraire, l'addition dans le plasma d'argon d'une quantité trop importante d'oxygène, notamment supérieure à 5%, se traduit au contraire par une dégradation très sensible de la résistance par carré de l'empilement et donc des propriétés isolantes du vitrage.

B- Mesure du taux d'oxygène présent dans la couche fonctionnelle

Les couches fonctionnelles des empilements précédents ont été analysées grâce à la technique de SIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire).

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (secondary ion mass spectrometry) est un procédé qui consiste à bombarder la surface de l'empilement à analyser avec un faisceau d'ions. L'échantillon est pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Les ions dits secondaires sont accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon.

Plus précisément, les conditions expérimentales de la mesure effectuée sont définies ci-après :

Les profils en profondeur des empilements selon les exemples 1, 6, 9 et 10 précédents ont été obtenus à l'aide d'un équipement TOF SIMS 5 de la société IONTF. Le profil des ions secondaires est obtenu en utilisant comme source d'ions primaires les ions Bi_3^{2+} à 60 keV avec un courant pulsé de 0,3 pA (avec un pulse de 7 ns et un temps de cycle de 100 microsecondes) et comme espèces abrasantes des ions Cs^+ à 1 keV, avec un courant pulsé de 50 nA. La surface pulvérisée est un carré de 200 micromètres de côté. La région analysée est un carré de 50 micromètres de côté centrée sur le fond du cratère. Un canon à électron est utilisé pour neutraliser la surface de façon à réduire les effets de charge (charging effects).

Les résultats de l'analyse SIMS obtenus pour les exemples 1, 6, 9 et 10 précédents sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous. La mesure du rapport des signaux NbO/Nb permet une quantification précise de la quantité d'oxygène présente dans la couche. Selon l'invention et telle que reportée dans le tableau 1, la mesure correspond au ratio des aires intégrées des signaux NbO et Nb sur la portion des profils SIMS pour lequel l'intensité du signal Nb est significative (non nulle). La concentration en oxygène obtenue pour l'échantillon selon l'exemple 1, dans lequel la couche fonctionnelle a été déposée dans un plasma exclusivement de gaz neutre, est très faible, voire nulle. Au contraire, l'analyse du rapport des signaux NbO/Nb dans le cas des exemples 6, 9 et 10 montre qu'une quantité non négligeable d'oxygène lié est présente dans le réseau de niobium métallique constituant la couche fonctionnelle.

La figure 1 montre à titre d'information les signaux NbO et Nb obtenus pour l'échantillon selon l'exemple 9.

Afin de connaître les pourcentages correspondants d'oxygène dans les couches de niobium des échantillons selon les exemples 6, 9 et 10, on a également mesuré les profils en profondeur des empilements par la méthode XPS (spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ou encore X-Ray photoelectron spectrometry selon le terme anglais). Bien que moins précise que la méthode SIMS précédente, une telle analyse permet une analyse semi-quantitative des éléments présents, en

particulier permet la détermination approchée du rapport atomique O/Nb, par intégration des pics respectifs de chacun des éléments détectés, selon des techniques bien connues propres à cette méthode d'analyse. La mesure est effectuée au maximum d'intensité du signal du niobium, correspondant au centre de la couche fonctionnelle.

Plus précisément, les conditions expérimentales de la mesure effectuée sont définies ci-après :

Les profils en profondeur XPS des empilements selon les exemples 6, 9 et 10 précédents ont été acquis à l'aide d'un spectromètre NOVA® distribué par la société Kratos. Les spectres XPS sont collectés en utilisant l'excitation K_{alpha} de l'aluminium (hv=1486,6eV) de 225W. L'échelle des énergies de liaison est corrigée des effets de charges (charging effects) en imposant l'énergie de liaison des électrons C1s (CH - carbones aliphatiques) à 285 eV. La source d'abrasion est un canon à ions Ar+ fonctionnant à 2keV avec une intensité de 1,15 microA balayant une trame de 3 x 3mm² (ces conditions opératoires menant à une vitesse d'abrasion correspondante à 3,4 nm/mm dans la silice). La zone d'analyse (collection des photoélectrons) est un rectangle de dimensions 300 x 700 microm². L'angle de take-off est de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

La figure 2 montre les signaux XPS correspondants des éléments O et Nb obtenus pour l'échantillon selon l'exemple 9.

Les résultats de l'analyse des profils XPS obtenus pour les exemples 6, 9 et 10 sont reportés dans le tableau 2 qui suit.

	Exemple 1	Exemple 6	Exemple 9	Exemple 10
Rapport des signaux SIMS NbO/Nb	0,4	2,0	2,2	3,0
Rapport atomique XPS O/Nb	-	0,13	0,28	0,33

Tableau 2

Les résultats montrent que les couches de niobium déposées dans une atmosphère comprenant un peu d'oxygène comprennent une faible quantité d'atomes d'oxygène.

On peut voir dans le tableau que les meilleurs résultats en termes de stabilité des caractéristiques optiques et de conductivité du vitrage avant et après le traitement thermique sont obtenus lorsque la couche de niobium comprend une quantité limitée d'atomes d'oxygène au cœur de la couche de niobium, de façon non encore décrite à ce jour.

En particulier, selon la présente invention, la ou les couches fonctionnelles se caractérisent par un rapport du signal NbO/Nb, tel que mesuré par une analyse SIMS, compris entre 1,8 et 2,8, notamment entre 2,1 et 2,8.

Les données mesurées de profils XPS indique que les rapports atomiques correspondants O/Nb dans lesdites couches fonctionnelles sont dans ce dernier cas compris entre environ 0,14 et environ 0,30.

REVENDICATIONS

1. Vitrage transparent, constitué par au moins une feuille de verre munie sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches minces, dont au moins une couche fonctionnelle conférant audit vitrage des propriétés de contrôle solaire, ledit revêtement comprenant, à partir de la surface du substrat :

- au moins une sous-couche en un matériau diélectrique,
- au moins une couche fonctionnelle en niobium, d'épaisseur physique supérieure à 5 nm et inférieure à 35 nm,
- au moins une surcouche de protection de la ou desdites couches fonctionnelles vis-à-vis de l'environnement extérieur, en un matériau diélectrique,

ledit vitrage étant caractérisé en ce que ladite couche fonctionnelle comprend en outre de l'oxygène, le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche, en analyse SIMS, étant compris entre 1,8 et 2,8.

2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche est compris entre 2,1 et 2,5.

3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche fonctionnelle présente une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm.

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une seule couche fonctionnelle en niobium.

5. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ledit revêtement est constitué par un empilement de couches minces, dont au moins deux couches fonctionnelles en niobium comprenant en outre de l'oxygène, le rapport des signaux NbO/Nb dans lesdites couches, en analyse SIMS, étant compris entre 1,8 et 2,8, ledit revêtement comprenant au moins, à partir de la surface du substrat :

- au moins une sous-couche en un matériau diélectrique,
- une première couche fonctionnelle en niobium, d'épaisseur physique supérieure à 10 nm et inférieure à 25 nm,
- au moins une couche intermédiaire constituée d'un matériau diélectrique,
- une deuxième couche fonctionnelle en niobium, d'épaisseur physique supérieure à 5 nm et inférieure à 20 nm,
- au moins une surcouche en un matériau diélectrique.

6. Vitrage selon la revendication précédente, dans lequel la première couche fonctionnelle présente une épaisseur comprise entre 12 et 25 nm et dans laquelle la deuxième couche fonctionnelle présente une épaisseur inférieure d'au moins 5 nanomètres à la première, en particulier comprise entre 6 et 20 nm.

7. Vitrage selon l'une des revendications 5 ou 6, dans lequel la couche intermédiaire entre deux couches fonctionnelles est une couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium ou d'un oxyde mixte de zinc et d'étain, de préférence d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit revêtement comprend deux couches d'un matériau choisi dans le groupe constitué par Ti, Mo, Al ou un alliage comprenant au moins l'un de ces éléments, de préférence Ti, disposée par rapport au substrat verrier au dessus et en dessous de la couche fonctionnelle et au contact de celle-ci, ladite couche présentant une épaisseur physique comprise entre environ 0,2 nm et environ 2 nm.

9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une unique sous-couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une unique sur-couche constituée essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur physique comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium.

11. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant au dessus de la couche fonctionnelle une succession d'une couche essentiellement d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium et d'une couche d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de silicium et l'oxyde de titane, l'épaisseur optique totale de ladite surcouche étant comprise entre 80 et 110 nm.

12. Vitrage selon la revendication précédente, dans lequel la succession est constituée d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium et d'une couche d'oxyde de silicium, l'épaisseur physique de la couche de nitrure de silicium étant comprise entre 40 et 50 nm et l'épaisseur physique de la couche d'oxyde de silicium étant comprise entre 3 et 10 nm.

13. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la surcouche est constituée par la succession d'une couche constituée essentiellement de nitrure de silicium et d'une couche d'oxyde de titane, l'épaisseur physique de la couche de nitrure de silicium étant comprise entre 30 et 45 nm et l'épaisseur physique de la couche d'oxyde de titane étant comprise entre 5 et 15 nm.

14. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur optique totale de ladite surcouche est comprise entre 90 et 105 nm, en particulier entre 90 et 100 nm.

15. Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est trempé thermiquement et/ou bombé.

16. Empilement de couches tel que décrit dans l'une des revendications précédentes comprenant:

- au moins une sous-couche en un matériau diélectrique,
- au moins une couche fonctionnelle en niobium, d'épaisseur physique supérieure à 5 nm et inférieure à 35 nm,
- au moins une surcouche de protection de la ou desdites couches fonctionnelles vis-à-vis de l'environnement extérieur, en un matériau diélectrique,

dans lequel ladite couche fonctionnelle comprend en outre de l'oxygène, le rapport des signaux NbO/Nb dans ladite couche, en analyse SIMS, étant compris entre 1,8 et 2,8.

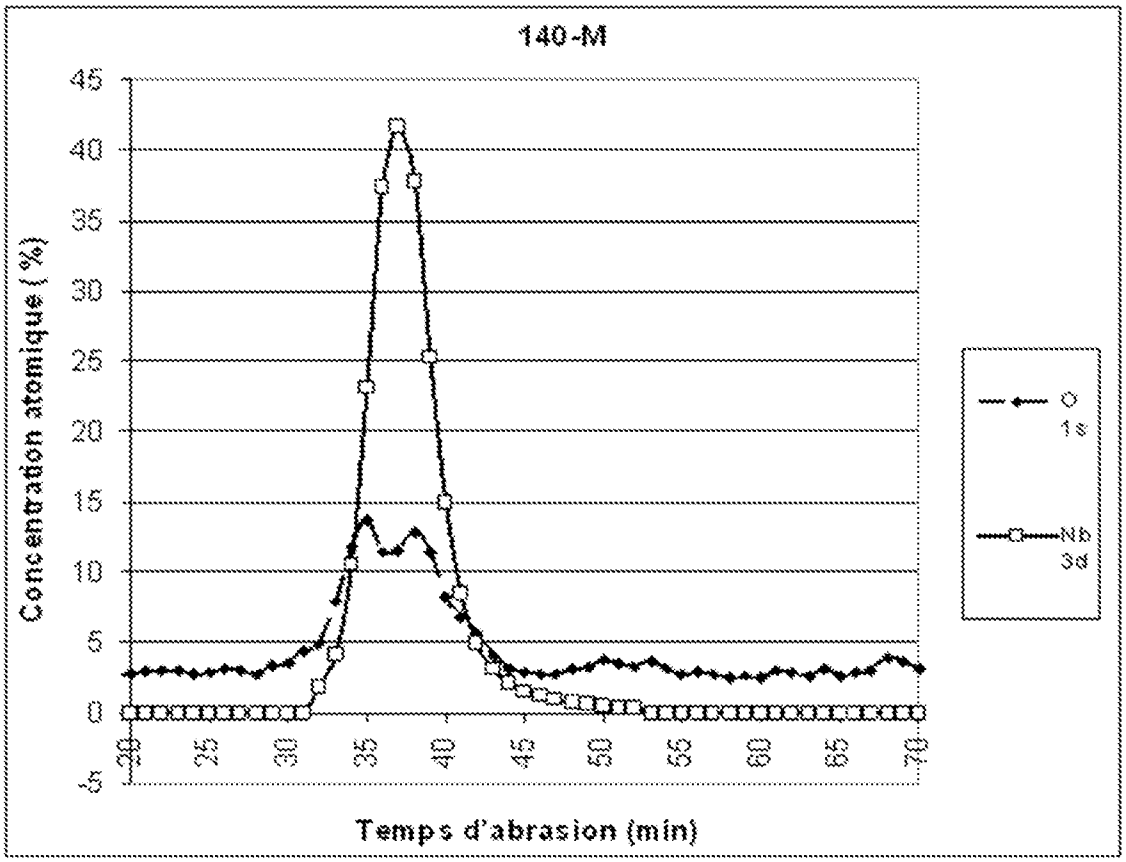


Figure 2

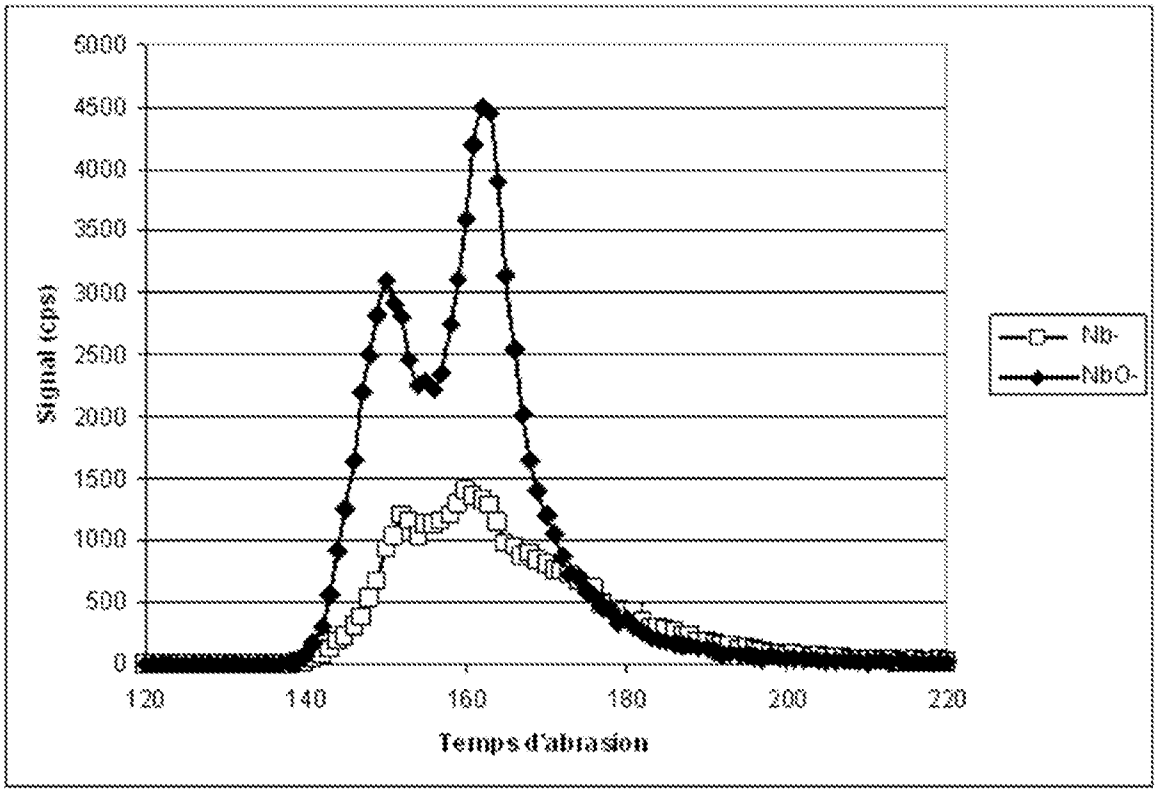


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/34 C03C17/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/150343 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; MAUVERNAY BRUNO [FR]; RONDEAU VERONIQUE [FR]; BELLI) 17 December 2009 (2009-12-17) the whole document	1-3,5-16
Y	US 2005/079369 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US]) 14 April 2005 (2005-04-14) paragraphs [0007] - [0014], [0024] - [0026], [0031] - [0034], [0037], [0049]; claims 1-26; figures 1,3, 6	1-16
Y	US 2004/214013 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US] ET AL) 28 October 2004 (2004-10-28) paragraphs [0002], [0010] - [0020], [0024] - [0041], [0055] - [0074]; claims 1-86; figure 1	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 August 2013	02/09/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wrba, Jürgen

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051555

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 927 897 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 28 August 2009 (2009-08-28) cited in the application claims 1-13; examples 5,7,8	1-4,8-16
Y	FR 2 949 774 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 11 March 2011 (2011-03-11) claims 1-11; example 8	11-13
X,P	WO 2012/096771 A1 (CT LEXUMBOURGEOIS DE RECH S POUR LE VERRE ET LA CERAMIQUE S A C R V C) 19 July 2012 (2012-07-19) paragraphs [0008], [0011] - [0015]; claims 16-31; figure 2; tables 1-3	1-3,5-7, 9,10, 14-16

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/051555

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009150343 A2	17-12-2009	CA 2724745 A1	17-12-2009
		CN 102046554 A	04-05-2011
		EA 201071330 A1	29-04-2011
		EP 2280913 A2	09-02-2011
		FR 2931147 A1	20-11-2009
		JP 2011520755 A	21-07-2011
		US 2011146172 A1	23-06-2011
		WO 2009150343 A2	17-12-2009
US 2005079369 A1	14-04-2005	AT 525204 T	15-10-2011
		CA 2538048 A1	28-04-2005
		CA 2677591 A1	28-04-2005
		EP 1682346 A2	26-07-2006
		EP 2314451 A1	27-04-2011
		ES 2373956 T3	10-02-2012
		PL 1682346 T3	29-02-2012
		US 2005079369 A1	14-04-2005
		US 2006172138 A1	03-08-2006
		WO 2005037723 A2	28-04-2005
US 2004214013 A1	28-10-2004	CA 2538081 A1	14-04-2005
		EP 1667809 A2	14-06-2006
		US 2004214013 A1	28-10-2004
		WO 2005034190 A2	14-04-2005
FR 2927897 A1	28-08-2009	CN 101959823 A	26-01-2011
		DK 2247549 T3	22-10-2012
		EA 201070989 A1	28-02-2011
		EP 2247549 A2	10-11-2010
		ES 2391370 T3	23-11-2012
		FR 2927897 A1	28-08-2009
		JP 2011513169 A	28-04-2011
		KR 20100121619 A	18-11-2010
		PT 2247549 E	25-10-2012
		US 2011027554 A1	03-02-2011
		WO 2009112759 A2	17-09-2009
FR 2949774 A1	11-03-2011	CN 102482144 A	30-05-2012
		EA 201270393 A1	30-08-2012
		EP 2475626 A2	18-07-2012
		FR 2949774 A1	11-03-2011
		JP 2013503812 A	04-02-2013
		KR 20120079063 A	11-07-2012
		US 2012164443 A1	28-06-2012
		WO 2011030049 A2	17-03-2011
WO 2012096771 A1	19-07-2012	US 2012177899 A1	12-07-2012
		WO 2012096771 A1	19-07-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051555

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/34 C03C17/36
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2009/150343 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; MAUVERNAY BRUNO [FR]; RONDEAU VERONIQUE [FR]; BELLI) 17 décembre 2009 (2009-12-17) le document en entier	1-3,5-16
Y	US 2005/079369 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US]) 14 avril 2005 (2005-04-14) alinéas [0007] - [0014], [0024] - [0026], [0031] - [0034], [0037], [0049]; revendications 1-26; figures 1,3, 6	1-16
Y	US 2004/214013 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US] ET AL) 28 octobre 2004 (2004-10-28) alinéas [0002], [0010] - [0020], [0024] - [0041], [0055] - [0074]; revendications 1-86; figure 1	1-16

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 août 2013	02/09/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wrba, Jürgen

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 927 897 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 28 août 2009 (2009-08-28) cité dans la demande revendications 1-13; exemples 5,7,8	1-4,8-16
Y	FR 2 949 774 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 11 mars 2011 (2011-03-11) revendications 1-11; exemple 8	11-13
X,P	WO 2012/096771 A1 (CT LEXUMBOURGEOIS DE RECH S POUR LE VERRE ET LA CERAMIQUE S A C R V C) 19 juillet 2012 (2012-07-19) alinéas [0008], [0011] - [0015]; revendications 16-31; figure 2; tableaux 1-3	1-3,5-7, 9,10, 14-16

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051555

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009150343 A2	17-12-2009	CA 2724745 A1	17-12-2009
		CN 102046554 A	04-05-2011
		EA 201071330 A1	29-04-2011
		EP 2280913 A2	09-02-2011
		FR 2931147 A1	20-11-2009
		JP 2011520755 A	21-07-2011
		US 2011146172 A1	23-06-2011
		WO 2009150343 A2	17-12-2009
US 2005079369 A1	14-04-2005	AT 525204 T	15-10-2011
		CA 2538048 A1	28-04-2005
		CA 2677591 A1	28-04-2005
		EP 1682346 A2	26-07-2006
		EP 2314451 A1	27-04-2011
		ES 2373956 T3	10-02-2012
		PL 1682346 T3	29-02-2012
		US 2005079369 A1	14-04-2005
		US 2006172138 A1	03-08-2006
		WO 2005037723 A2	28-04-2005
US 2004214013 A1	28-10-2004	CA 2538081 A1	14-04-2005
		EP 1667809 A2	14-06-2006
		US 2004214013 A1	28-10-2004
		WO 2005034190 A2	14-04-2005
FR 2927897 A1	28-08-2009	CN 101959823 A	26-01-2011
		DK 2247549 T3	22-10-2012
		EA 201070989 A1	28-02-2011
		EP 2247549 A2	10-11-2010
		ES 2391370 T3	23-11-2012
		FR 2927897 A1	28-08-2009
		JP 2011513169 A	28-04-2011
		KR 20100121619 A	18-11-2010
		PT 2247549 E	25-10-2012
		US 2011027554 A1	03-02-2011
		WO 2009112759 A2	17-09-2009
FR 2949774 A1	11-03-2011	CN 102482144 A	30-05-2012
		EA 201270393 A1	30-08-2012
		EP 2475626 A2	18-07-2012
		FR 2949774 A1	11-03-2011
		JP 2013503812 A	04-02-2013
		KR 20120079063 A	11-07-2012
		US 2012164443 A1	28-06-2012
		WO 2011030049 A2	17-03-2011
WO 2012096771 A1	19-07-2012	US 2012177899 A1	12-07-2012
		WO 2012096771 A1	19-07-2012